

Конформационная модель оператора дипольного момента макромолекулы кристаллизующегося полимера в неоднородном температурном поле

Conformational model of the dipole moment operator of a crystallizing polymer macromolecule in an inhomogeneous temperature field

Н.Н. МАТВЕЕВ, В.И. ЛИСИЦЫН, В.В. САУШКИН, Н.С. КАМАЛОВА

N.N. MATVEEV, V.I. LISITSYN, V.V. SAUSHKIN, N.S. KAMALOVA

¹ ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov

vvs5@yandex.ru

Ранее было показано, что поляризационные характеристики полимера (такие как поляризованность, поверхностная плотность связанных зарядов, напряженность внутреннего электрического поля термического происхождения) при фазовых переходах в неоднородном температурном поле определяются конформацией цепи [1]. Причем эти характеристики могут быть рассчитаны путем усреднения по всем возможным конформациям квадрата дипольного момента одной макромолекулы. В настоящей работе показывается, что дипольный момент макромолекулы в целом может быть выражен через дипольный момент первой мономерной единицы макромолекулы.

Ключевые слова: кристаллизующиеся полимеры, конформации молекулы, дипольный момент, фазовые переходы, неоднородное температурное поле

It was previously shown that the polarization characteristics of the polymer, such as the polarization, the surface density of the bound charges, the intensity of the internal electric field of thermal origin, during phase transitions in an inhomogeneous temperature field are determined by the chain conformation [1]. Moreover, these characteristics can be calculated by averaging over all possible conformations of the square of the dipole moment of one macromolecule. In this work, it is shown that the dipole moment of the whole macromolecule can be expressed in terms of the dipole moment of the first monomeric unit of the macromolecule.

Keywords: crystallizing polymers, molecular conformations, dipole moment, phase transitions, inhomogeneous temperature field

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-22-23

Для того, чтобы построить модель оператора дипольного момента макромолекулы, будем считать, что в системе K_1 макромолекула жестко связана со своей первой валентной связью (рис. 1). Если предположить, что каждая мономерная единица (МЕ) электронейтральна, дипольный момент одной макромолекулы (ММ) равен:

$$\vec{p} = \sum_i^{NM} q_i \vec{r}_i = \sum_{\mu}^M \sum_{n=(\mu-1)N+1}^{\mu N} q_n \vec{r}_n = \sum_{\mu=1}^M \vec{p}_{\mu}, \quad (1)$$

$$\vec{p}_{\mu} = \sum_{n=m+1}^{\mu N} q_n \vec{r}_{nm}, \quad (2)$$

$$\vec{r}_{nm} = \vec{r}_n - \vec{r}_m, \quad m = (\mu - 1)N. \quad (3)$$

В выражениях (1), (2) и (3) $\vec{r}_i$ – радиус-вектор i -го узла макромолекулы без привязки к мономерной единице, $\vec{r}_n$ – радиус-вектор n -го узла макромолекулы относительно произвольной точки O в системе K_1 , $\vec{r}_m$ – радиус-вектор узла, предшествующего первому узлу μ -ой мономерной единицы, μ – ее номер, N – число узлов каждой мономерной единицы, M – число мономерных единиц в макромолекуле.

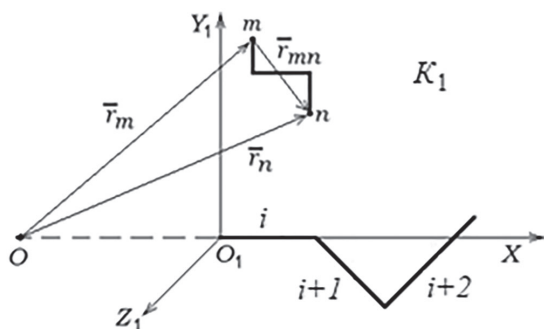


Рис. 1. Система координат K_1 .

В работах [2, 3] показано, что, согласно алгоритму Эйринга, декартовы координаты узлов цепи ММ в системе K_1 определяются с помощью соотношений:

$$\begin{aligned} x_1 &= 0; & x_i &= x_{i-1} + (T_1 T_2 \cdots T_{i-1})_{11} l_{i-1} \\ y_1 &= 0; & y_i &= y_{i-1} + (T_1 T_2 \cdots T_{i-1})_{21} l_{i-1} \\ z_1 &= 0; & z_i &= z_{i-1} + (T_1 T_2 \cdots T_{i-1})_{31} l_{i-1}, \end{aligned} \quad (i \geq 2) \quad (4)$$

Или в векторной форме:

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= 0; & \vec{r}_i &= \vec{r}_{i-1} + (T_1 T_2 \cdots T_{i-1}) \vec{l}_{i-1}, & T_1 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \\ T_i &= \begin{pmatrix} \cos \theta_{i-1} & \sin \theta_{i-1} & 0 \\ \sin \theta_{i-1} \cos \varphi_{i-1} & -\cos \theta_{i-1} \cos \varphi_{i-1} & \sin \varphi_{i-1} \\ \sin \theta_{i-1} \sin \varphi_{i-1} & -\cos \theta_{i-1} \sin \varphi_{i-1} & -\cos \varphi_{i-1} \end{pmatrix}, \\ \vec{l}_i &= \begin{pmatrix} l_i \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, & \vec{r}_i &= \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (5)$$

где l_i , θ_i , φ_i – длина, валентный угол, угол торсионного вращения i -той валентной связи соответственно.

С учетом выражения (4) для вектора $\vec{r}_{nm}$ получаем соотношение:

$$\vec{r}_{nm} = \prod_{i=1}^m T_i \sum_{j=1}^{n-i-1} (\prod_{k=1}^j T_{m+k}) \vec{l}_{m+j}. \quad (6)$$

При суммировании и вычислении произведений должно выполняться следующее правило: при равенстве нулю верхнего индекса соответствующая сумма или произведение равно единице. Анализ выражения (6) показывает, что вектор $\vec{r}_{nm}$ не зависит от длин связей, предшествующих узлу с номером m . Квадрат дипольного момента макромолекулы равен [4, 5]:

$$P^2 = (\vec{p}^T, \vec{p}) = \sum_{\mu=1}^M P_{\mu}^2 + 2 \sum_{\mu=1}^{M-1} \sum_{\mu'=\mu+1}^M (\vec{p}_{\mu}^T, \vec{p}_{\mu'}). \quad (7)$$

Значок «Т» обозначает транспонирование.

Квадрат дипольного момента макромолекулы зависит от ориентации различных мономерных единиц. Для установления этой зависимости воспользуемся свойством унитарности преобразования (5):

$$T_i^T T_i = I, \quad \left(\prod_{i=1}^m T_i \right)^T \left(\prod_{i=1}^m T_i \right) = I. \quad (8)$$

В выражении (8) I – единичная матрица:

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Для любой пары мономерных единиц μ и μ' справедливы следующие равенства:

$$\left. \begin{aligned} \vec{l}_m &= \vec{l}_{m'}, \vec{l}_{m+1} = \vec{l}_{m'+1}, \dots, m = (\mu - 1)N \\ T_{m+1} &= T_{m'+1}, T_{m+2} = T_{m'+2}, \dots, m' = (\mu' - 1)N \end{aligned} \right\}. \quad (9)$$

Выражения (9) являются следствием тождественности мономерных единиц. Используя (9), получим:

$$\left(\vec{P}_\mu^T, \vec{P}_{\mu'}^T \right) = \left(\vec{P}_\mu^T, \left(\prod_{i=m+1}^{m'} T_i \right) \vec{P}_\mu^T \right). \quad (10)$$

Из соотношения (10) следует, что произведение $\left(\vec{P}_\mu^T, \vec{P}_{\mu'}^T \right)$ зависит от момента μ -ой мономерной единицы и произведения матриц $\prod_{i=1}^{m'} T_i$.

Это произведение является оператором, который позволяет выразить момент μ' -той мономерной единицы через момент μ -той мономерной единицы:

$$\vec{P}_{\mu'}^T = \widehat{T}_\mu \widehat{T}_{\mu+1} \widehat{T}_{\mu+2} \dots \widehat{T}_{\mu'} \vec{P}_\mu^T, \quad (11)$$

где

$$\widehat{T}_\mu = \prod_{i=m+1}^{m+N} T_i. \quad (12)$$

Таким образом, $\widehat{T}_\mu$ есть линейный оператор [6], связывающий дипольный момент $(\mu+1)$ мономерной единицы с дипольным моментом предшествующей мономерной единицы, причем из (8) вытекает условие унитарности для этого оператора:

$$\widehat{T}_\mu^T \widehat{T}_\mu = I. \quad (13)$$

Соотношения (11)–(13) позволяют выразить все $\vec{P}_\mu^T$ и дипольный момент макромолекулы в целом через момент первой мономерной единицы:

$$P^2 = M \left(\vec{P}_1^T, \vec{P}_1^T \right) + 2 \left(\vec{P}_1^T, \sum_{\mu=1}^{M-1} \sum_{\mu'=\mu+1}^M \left(\prod_{i=\mu}^{\mu'-1} T_i \right) \vec{P}_1^T \right). \quad (14)$$

Это выражение существенно упрощает процедуру усреднения дипольного момента макромолекулы по конфигурационным состояниям.

В заключение отметим, что основные идеи в данной работе заложены Клейнерманом Феликсом Израилевичем.

Литература

1. Матвеев, Н.Н. Оценка интеграла состояния макромолекулы полимера в неоднородном температурном поле [Текст] / Н.Н. Матвеев, Н.С. Камалова, В.И. Лисицын, Н.Ю. Евсикова // Воронежский научно-технический вестник. – 2019. – №4(30). – С. 21–24.
2. Дашевский, В.Г. Конформационный анализ органических молекул [Текст] / В.Г. Дашевский. – М.: Химия. 1982. – 272 с.
3. Папулов, Ю.Г. Конформационные расчеты [Текст] / Ю.Г. Папулов, П.Г. Халатур. – Калинин, 1980. – 88 с.
4. Ландау, Л.Д. Статистическая физика. Часть 1 (серия: Теоретическая физика, том 5) [Текст] / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М., 1976. – 584 с.
5. Кuo, С.У. [Текст] / С.У. Кuo // Macromolecules. – 2013. – № 46. – Р. 5985–5997.
6. Гантмахер, Ф.Р. Теория матриц [Текст] / Ф.Р. Гантмахер. – М., 1967. – 576 с.